But de l'activité : Modéliser la vitesse d'une réaction chimique.

Dans le cadre de l'optimisation d'une synthèse ou de l'analyse en laboratoire, on cherche souvent à contrôler la vitesse des réactions. Dans cette activité, nous allons déterminer ce qu'est la vitesse d'une réaction et comment la modéliser mathématiquement.

Dans toute l'activité, on considérera que la réaction se fait **à volume constant**.

Pour comprendre la notion de vitesse de réaction, nous allons faire un parallèle avec la vitesse en mécanique.

Document 1 : Définition de la vitesse en mécanique

La vitesse moyenne correspond aux variations de positions au cours du temps. Sa valeur s'exprime en $m.s^{-1}$.

$$v_{moy} = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1}$$

La vitesse instantanée est donc la dérivée de la position en fonction du temps : $v = \frac{dx(t)}{dt}$

1. En mécanique, la grandeur d'intérêt est la position. Quelle est la grandeur d'intérêt dans l'étude d'une réaction chimique ? A volume constant, quelle autre grandeur, reliée à la première, est d'intérêt ?

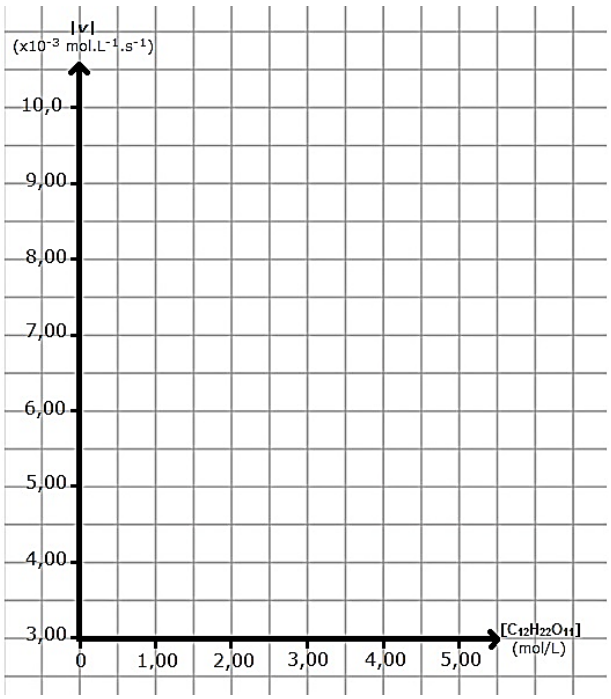
2. En déduire la définition de la vitesse moyenne de réaction et donner son expression mathématique.

Document 2 : Décomposition du saccharose

Le saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$, composant principal du sucre de consommation, peut se décomposer de manière totale dans l'eau en deux autres sucres, le glucose et le fructose, isomères de formule $C_6H_{12}O_6$.

Avec le suivi de la réaction de décomposition par polarimétrie (analyse de l'effet de la solution sur la lumière), on peut mesurer la concentration en saccharose au fur et à mesure de la réaction :

t (s)	$[C_{12}H_{22}O_{11}]$ ($mol.L^{-1}$)	v ($mol.L^{-1}.s^{-1}$)
0	5,00	$\frac{4,52 - 5,00}{50 - 0} = -9,6.10^{-3}$
50	4,52	$-8,8.10^{-3}$
100	4,08	
150	3,68	$-7,0.10^{-3}$
200	3,33	$-6,6.10^{-3}$
250	3,00	$-5,8.10^{-3}$
300	2,71	
350	2,45	$-4,8.10^{-3}$
400	2,21	$-4,2.10^{-3}$
450	2,00	$-3,8.10^{-3}$
500	1,81	



Vitesse de réaction

D'une manière générale, pour une transformation chimique d'équation-bilan : $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$
la vitesse de réaction est exprimée par :

$$v = -\frac{1}{\alpha}\cdot\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta}\cdot\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma}\cdot\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta}\cdot\frac{d[D]}{dt} = k\cdot[A]^{\alpha}\cdot[B]^{\beta}$$

où k est une constante dépendant de la réaction étudiée.

La réaction est alors dite d'ordre α par rapport au réactif A et d'ordre β par rapport au réactif B.

Note : Lorsque **l'un des réactifs est en grand excès** (par exemple on prend 100 fois la quantité nécessaire du réactif B), on peut considérer que sa concentration est quasi-constante au cours de la transformation. On a alors : $[B] \cong$ constante, soit $k' = k\cdot[B]^{\beta}$

L'expression de la vitesse de réaction est alors : $v = -\frac{1}{\alpha}\cdot\frac{d[A]}{dt} = k'\cdot[A]^{\alpha}$

3. En suivant l'exemple de la première ligne, compléter le tableau des vitesses moyennes du document 2.

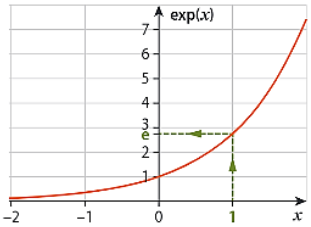
4. Commenter sur le signe de *v*.

5. Ecrire l'équation de la réaction de décomposition du saccharose et en déduire l'ordre de la réaction par rapport au saccharose.

6. Tracer sur le graphique du document 2 la courbe $|v| = f([C_{12}H_{22}O_{11}])$. La réponse à la question précédente est-elle validée ? Justifier.

7. Déterminer la valeur de la constante k pour la réaction de décomposition du saccharose étudiée.

Fonctions exponentielle et logarithme népérien



La fonction exponentielle, notée *exp(u)* ou e^u, est une fonction pour laquelle la variation est liée à la valeur de la fonction :

Si u = x, $\frac{d\,e^x}{dx} = e^x$ Si u = ax, $\frac{d\,e^{ax}}{dx} = a \cdot e^{ax}$ En général, $\frac{d\,e^{u(x)}}{dx} = \frac{d\,u(x)}{dx}\,e^{u(x)}$

Tout comme pour les puissances, on a les relations :

$e^0 = 1$ $e^u \cdot e^v = e^{u+v}$ $\frac{e^u}{e^v} = e^{u-v}$ $(e^u)^v = e^{uv}$

La fonction réciproque de l'exponentielle est le logarithme népérien, noté *ln*, tel que : $\ln(e^x) = x$

Tout comme pour le logarithme décimal (qui est d'ailleurs une fonction du logarithme népérien), on a les relations :

$\ln(1) = 0$ $\ln(x) + \ln(y) = \ln(xy)$ $\ln(x) - \ln(y) = \ln\left(\frac{x}{y}\right)$ $\ln(x^u) = u \cdot \ln(x)$

Note: on utilise la touche ln *de la calculatrice pour cette fonction, à ne pas confondre avec la touche* log *du logarithme décimal.*

Equation différentielle du premier ordre

Une équation comportant une dérivée est appelé équation différentielle du premier ordre.

$$\frac{d\,X(t)}{dt} = a \cdot X(t) + b$$

On cherche donc une fonction X(t) dont la dérivée est proportionnelle à la valeur de la fonction. La solution générale de l'équation est alors donnée par :

$$X(t) = C\,e^{at} - \frac{b}{a}$$

où C est une constante.

Lorsque b est nul, l'équation est dite homogène.

8. Montrer que, lors de la réaction de décomposition, la concentration en saccharose en fonction du temps est régi par une équation différentielle homogène du premier ordre.

9. Quelle est la valeur initiale (à $t = 0$) de la concentration en saccharose, $[C_{12}H_{22}O_{11}]_0$? Ecrire alors l'expression littérale de la solution complète de l'équation différentielle donnée dans la question précédente.

10. Montrer que : $\ln([C_{12}H_{22}O_{11}]_t) = -k \cdot t + \ln([C_{12}H_{22}O_{11}]_0)$

11. Montrer que le temps de demi-réaction, $t_{1/2}$, défini comme le temps nécessaire pour atteindre la moitié de l'avancement maximum, ne dépend que de k.

12. Déterminer $t_{1/2}$ pour la réaction de décomposition du saccharose étudiée.

13. Proposer une démarche graphique permettant de déterminer à partir de mesures de concentrations en fonction du temps, et sans avoir à calculer les différentes valeurs de vitesse moyenne, si la réaction est d'ordre 1.

Ce qu'il faut retenir

❖ Vitesse de réaction

Pour étudier la cinétique d'une réaction, on suit l'évolution temporelle des concentrations [X] des espèces présentes.
Expérimentalement, la vitesse volumique peut être calculée avec :
Elle s'exprime alors en .....

D'une manière générale, pour une transformation chimique d'équation-bilan : α A + β B → γ C + δ D
la vitesse de réaction est exprimée par :

$$v = -\frac{1}{\alpha}\cdot\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta}\cdot\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma}\cdot\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta}\cdot\frac{d[D]}{dt} = k\cdot[A]^{\alpha}\cdot[B]^{\beta}$$

où k est une constante dépendant de la réaction étudiée.

La réaction est alors dite d'ordre α par rapport au réactif A et d'ordre β par rapport au réactif B.

❖ Réaction d'ordre 1

Une réaction est dite d'ordre 1 par rapport à une des espèces lorsque :
La solution de cette équation différentielle est alors :

$$[X]_t = [X]_0\, e^{kt} \quad \leftrightarrow \quad \ln[X]_t = kt + \ln[X]_0$$